

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-092912

(43)Date of publication of application : 06.04.1999

(51)Int.Cl.

C23C 8/34  
C23C 8/08  
C23C 8/10  
C23C 8/12  
C23C 8/16  
C23C 8/42

(21)Application number : 09-248231

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 12.09.1997

(72)Inventor : KASHIWADA KUNIO  
KODAMA TAKANORI  
TAGUCHI HIROYASU  
HIRANO SATOSHI

## (54) METAL MATERIAL OR METAL FILM HAVING FLUORINATED SURFACE LAYER AND FLUORINATING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluorinated surface layer excellent in corrosion resistance to halogen-based corrosive gas, excellent resistance to acid and alkali and excellent stability and durability by forcibly oxidizing the surface of a metal material or a metallic coating film and forming a fluorinated layer having specified film thickness on the surface.

SOLUTION: The surface of a metal material such as aluminum, aluminum alloy, copper and copper alloy or a metallic coating such as nickel coating formed by electrolytic or electroless plating on a base body is forcibly oxidized. The forced oxidation is preferably carried out by using an oxidative material such as oxygen, especially oxygen produced on the anode by anodic oxidation method, or nitrogen suboxide, nitrogen peroxide, ozone, nitric acid, and hydrogen peroxide. Then the forcibly oxidized film is allowed to react with a fluorinating gas. As the fluorinating gas, fluorine, chlorine trifluoride, nitrogen fluoride or diluted gas of these compds. with inert gas are preferably used. Thereby, oxygen in the forcibly oxidized film is replaced by fluorine to form a fluorinated layer and a fluorine-diffused layer having  $\geq 1$   $\mu\text{m}$  film thickness.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3094000

[Date of registration] 28.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Japanese patent

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3094000号

(P 3 0 9 4 0 0 0)

published on Oct. 3, 2000

(45) 発行日 平成12年10月3日 (2000.10.3)

(24) 登録日 平成12年7月28日 (2000.7.28)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

C23C 8/34

8/08

8/10

8/12

8/16

C23C 8/34

8/08

8/10

8/12

8/16

Grant date July 28, 2000

請求項の数17 (全16頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-248231

(22) 出願日

平成9年9月12日 (1997.9.12)

(65) 公開番号

特開平11-92912

(43) 公開日

平成11年4月6日 (1999.4.6)

審査請求日

平成10年9月2日 (1998.9.2)

Laid-open Publication No.

(73) 特許権者 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者

柏田 邦夫

東京都港区芝大門1-13-9 昭和電工株式会社内

(72) 発明者

児玉 孝徳

東京都港区芝大門1-13-9 昭和電工株式会社内

(72) 発明者

田口 裕康

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社川崎工場内

(74) 代理人

100077528

弁理士 村井 卓雄

審査官

木村 孔一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ化表面層を有する金属材料もしくは金属皮膜ならびにフッ化方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニッケルもしくはニッケル合金からなる金属材料あるいはニッケルもしくはニッケル合金皮膜の表面を強制酸化後に、膜厚が1  $\mu$ m以上のフッ化層を前記表面に形成したことを特徴とするフッ化表面層を有する金属材料もしくは金属皮膜。

【請求項2】 前記フッ化層がニッケルフッ化物より実質的になる第1の層とこの下層にフッ素が拡散した第2の層よりなることを特徴とする請求項1記載のフッ化表面層を有する金属材料もしくは金属皮膜。

【請求項3】 銅もしくは銅合金からなる金属材料あるいは銅もしくは銅合金皮膜の表面を強制酸化後に、膜厚が1  $\mu$ m以上のフッ化層を前記表面に形成したことを特徴とするフッ化表面層を有する金属材料もしくは金属皮膜。

2

【請求項4】 前記フッ化層が銅フッ化物より実質的になる第1の層とこの下層にフッ素が拡散した第2の層よりなることを特徴とする請求項3記載のフッ化表面層を有する金属材料もしくは金属皮膜。

【請求項5】 アルミニウムもしくはアルミニウム合金からなる金属材料あるいはアルミニウムもしくはアルミニウム合金皮膜の表面を強制酸化後に、膜厚が1  $\mu$ m以上の、実質的にアルミニウムフッ化物からなるフッ化層を前記表面に形成したことを特徴とするフッ化表面層を有する金属材料もしくは金属皮膜。

【請求項6】 前記アルミニウムフッ化物より実質的になる層の下層にフッ素が拡散したことを特徴とする請求項5記載のフッ化表面層を有する金属材料もしくは金属皮膜。

【請求項7】 銀もしくは銀合金からなる金属材料ある

10

いは銀もしくは銀合金皮膜の表面を強制酸化後に、膜厚が  $1\mu\text{m}$  以上のフッ化層を前記表面に形成したことを特徴とするフッ化表面層を有する金属材料もしくは金属皮膜。

【請求項 8】 前記フッ化層が銀フッ化物より実質的になる第 1 の層とこの下層にフッ素が拡散した第 2 の層よりなることを特徴とする請求項 7 記載のフッ化表面層を有する金属材料もしくは金属皮膜。

【請求項 9】 ニッケルもしくはニッケル合金からなる金属材料あるいはニッケルもしくはニッケル合金からなる金属皮膜を酸化性物質により強制酸化させた後に、この強制酸化膜をフッ化ガスと反応させることを特徴とする金属材料もしくは金属皮膜のフッ化方法。

【請求項 10】 前記金属皮膜がニッケル又はニッケル合金の電解又は無電解メッキ皮膜である請求項 9 記載の金属皮膜のフッ化方法。

【請求項 11】 銅もしくは銅合金からなる金属材料あるいは銅もしくは銅合金からなる金属皮膜を酸化性物質により強制酸化させた後に、この強制酸化膜をフッ化ガスと反応させることを特徴とする金属材料もしくは金属皮膜のフッ化方法。

【請求項 12】 アルミニウムもしくはアルミニウム合金からなる金属材料あるいはアルミニウムもしくはアルミニウム合金からなる金属皮膜を酸化性物質により強制酸化させた後に、この強制酸化膜をフッ化ガスと反応させることにより、膜厚が  $1\mu\text{m}$  以上の、実質的にアルミニウムフッ化物からなるフッ化層を形成することを特徴とする金属材料もしくは金属皮膜のフッ化方法。

【請求項 13】 銀もしくは銀合金からなる金属材料あるいは銀もしくは銀合金からなる金属皮膜を酸化性物質により強制酸化させた後に、この強制酸化膜をフッ化ガスと反応させることを特徴とする金属材料もしくは金属皮膜のフッ化方法。

【請求項 14】 前記酸化性物質が酸素、亜酸化窒素、過酸化窒素、オゾン及びこれらのガスを含有する混合ガスの少なくとも 1 種である請求項 9 から 13 までの何れか 1 項記載の金属材料もしくは金属皮膜のフッ化方法。

【請求項 15】 前記酸化性物質が、硝酸又は過酸化水素水含有溶液である請求項 9 から 13 までの何れか 1 項記載の金属材料もしくは金属皮膜のフッ化方法。

【請求項 16】 前記酸化性物質が陽極酸化法により陽極で発生する酸素である請求項 9 から 13 までの何れか 1 項記載の金属材料もしくは金属皮膜のフッ化方法。

【請求項 17】 前記フッ化ガスが、フッ素 ( $\text{F}_2$ )、三フッ化窒素 ( $\text{CF}_3$ ) 及びフッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) からなる群より選択される少なくとも 1 種のガス、あるいはこのガスを不活性ガスで希釈したガスである請求項 9 から 13 までの何れか 1 項記載の金属材料もしくは金属皮膜のフッ化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ化表面を有する金属材料もしくは金属皮膜及びこれらのフッ化方法に関するものである。より詳しく述べると、本発明は、金属材料もしくは金属皮膜の最表層に、当該金属のフッ化物からなる皮膜を厚く形成して著しく耐食性向上させた金属材料等に関し、これらを半導体製造装置などに使用して塩素系、フッ素系、臭素系等のハロゲン系腐食性ガスに対して極めて有効な耐食性能を実現せんとする技術である。

【0002】

【従来の技術】半導体製造プロセスには、塩化水素 ( $\text{HCl}$ )、三塩化ホウ素 ( $\text{BCl}_3$ )、フッ素 ( $\text{F}_2$ )、三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ )、三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ )、臭化水素 ( $\text{HBr}$ ) 等のハロゲン系の反応性及び腐食性の強い特殊ガスが使用されており、雰囲気中に水分が存在すると容易に加水分解し、塩酸、フッ酸、臭酸等が発生し、これらのガスを取り扱う、バルブ、継ぎ手、配管、反応チャンパー等の構成金属材料もしくは金属皮膜は、容易に腐食し問題を起す。

【0003】また、これらの腐食性ガスはプラズマ、熱分解などにより、活性な原子種、ラジカル種に分解され、シリコン上の酸化膜、金属膜のエッチング又は反応チャンパーのドライクリーニングガスに使用されるガスでもあり、近年の超  $\text{LSI}$  製造及び液晶製造工程では使用ガス量も急激に多くなってきており、反応性チャンパー表面など装置材料における清浄度、耐食性能は最高級の物が要求されている。

【0004】また、エキシマレーザー分野においても、フッ素ガスを希ガス (クリプトン、ネオン、アルゴン) と混合し発振させるため、生じるフッ素ラジカルに対しての装置材料表面への耐食性能の要求は極めて強いものがある。

【0005】このような問題を解決するものとして、一般的に用いられている材料は、電解研磨したステンレス鋼  $\text{SUS316L}$  であり、使用前に  $250^\circ\text{C}$  にてベーキングされている。しかしながら、ステンレス鋼は耐食性の要求を満足させるものではなく、高温ハロゲンガスの塩酸などについては各種ニッケル系合金が採用されている。

【0006】しかしこれらの部材においても問題点が多く残っている。まず、金属材料そのものが高価である上に、装置材料部材として加工性が悪く、最終的に装置としてかなり高価になる。またその耐食性も限定された成分に対してのみであり、例えば、ハステロイ C (登録商標、 $\text{Ni-Cr-Mo-W}$  合金) は、酸化性の酸に対して極めて優れた耐食性を示し、室温下であれば還元性の塩酸であっても優れた耐食性を発揮する他、孔食やすきま腐食に対しても、顕著な耐食性を示す。しかしながら、ハステロイ C 登録商標は前述のフッ素ガス、フッ

素ラジカルに対しては、耐食性は劣っており使用に耐えないことが指摘されている。

【0007】フッ素ガスを用いた不働態化技術については、これまでに数多くの研究がなされており、ニッケル金属表面をフッ素ガスを用いてオングストロームオーダーの不働皮膜を形成させ耐食機能を発現することは公知となっている。さらに、特開平2-263972公報は、「フッ化不働態膜が形成された金属材料並びにその金属材料を用いた装置」と題する発明に関し、フッ化不働態膜が形成された金属材料もしくは金属皮膜並びに、その金属材料もしくは金属皮膜を用いた装置が開示されている。この公報では、金属中のニッケル、ニッケル合金、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、銅合金、クロムの少なくとも一種の表面にフッ素ガスによりフッ化不働態膜を形成し、耐食性能の優良性を示している。しかしながら、形成される皮膜の膜厚は1000~3000オングストロームの極薄膜である。この公報でフッ化処理されているアルミニウム、ステンレス鋼、銅、ニッケル板の表面状態は研磨面である。

【0008】同様に特開平2-175855公報には、フッ化不働態膜が形成された金属材料もしくは金属皮膜並びにその金属材料もしくは金属皮膜を用いた装置として、ステンレス鋼表面にフッ化鉄とフッ化クロムの混合フッ化物層を、フッ素ガスによりフッ化不働態膜をサブミクロンの薄膜として形成させる方法及び材料を示しており、耐食性能の優良性を示している。形成される皮膜の膜厚は~4000オングストロームの極薄膜である。なおこの公報ではSUS316L研磨板にフッ化処理を施している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】前掲公報で形成されているフッ化不働態膜は膜厚が4000オングストローム程度以下であるので、傷やすれ等により簡単に除去されてしまうために、耐久性、寿命の面で半導体装置製造装置の素材として適応しているとは言いがたい。本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、これまでの不働態化技術は素材表面を研磨などにより清浄化してからフッ化処理により不働態化を図る特徴があったが、むしろフッ化処理前の表面を酸化して不働態化し、その後フッ化処理を行うと驚くべきことには、不働態酸化表面がフッ化の障害にならないばかりか却って厚いフッ化層を形成することができることを発見し、厚膜で安定かつ耐久性に優れるフッ化層及びその形成方法を提供することに成功した。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属材料もしくは金属皮膜の表面を強制酸化後に、膜厚が1μm以上のフッ化層を形成したことを特徴とするフッ化表面層を有する金属材料もしくは金属皮膜、ならびに金属材料もしくは金属皮膜を酸化性物質により強制酸化させた後

に、この酸化膜をフッ化ガスと反応させることを特徴とする金属材料もしくは金属皮膜のフッ化方法を提供する。以下本発明を詳しく説明する。

【0011】本発明においてフッ化処理される金属は、フッ素と反応性があり安定したフッ化物を形成するあらゆる金属であるが、特にニッケル、銅、銀、アルミニウムはフッ化により著しく耐食性が高まるために好ましい金属である。鉄は、形成されるフッ化鉄は空気中の水分によって、分解、解離し金属表面にフッ酸を生じせしめ、水分を含む使用環境（大気開放）においてはむしろ、腐食を促進させることにもなり実用上問題が発生する危険性があるので、本発明では除外される。金属とはこれらニッケルなどを含む合金であってもよい。また、本発明においてフッ化処理される金属皮膜とは、これらのニッケル、銅、銀、アルミニウムあるいはこれらの一種以上を含む合金の電解めっき、無電解めっき、物理蒸着（PVD）等によって成膜された皮膜が挙げられる。電解めっきとしては、Niめっき、Ni-Cuめっき、Ni-Wめっきなどが挙げられる。無電解めっきとしてはNi-P、Ni-B、Ni-P-W、Ni-P-B等が挙げられる。またPVDとしてはNiもしくはその合金のスパッタリング法が挙げられる。皮膜を形成する基材としては、ステンレス、アルミニウム合金、鋼材などの各種金属材や、焼結金属、セラミックス、エンジニアリングプラスチックなど種々の材料が挙げられる。これらの材料には金属皮膜形成前に、脱脂、酸洗、研磨、ショットブラストなど公知の下地処理を行う。

【0012】以下の実施例の前までの説明では金属（合金）材料及び金属（合金）皮膜を「金属」と略称する。

本発明では、金属表面を一旦強制酸化しその後この酸化金属膜をフッ素と反応させる。これは自然酸化では、酸化膜の膜厚が高々数10~数100オングストロームであり、しかも強固な酸化膜が形成される金属はアルミニウムなどの特定の金属に限られるために、本発明では強制酸化法を採用することとした。強制酸化後フッ化を行うと、酸素とフッ素の置換反応が起ってフッ化層が形成される。したがってフッ化層の膜厚は強制酸化層の膜厚に比例して増大し数10μmに及ぶが、あまりに強制酸化層が厚くなるとその母材に対する密着性が低下するので、100μmが限度であると考えられる。本発明による金属表面に形成するフッ化物の膜厚は、表面に形成された酸化物膜の膜厚を制御する事によって、いわゆる不働態化によって得られていた以上に膜厚化したフッ素化物膜を提供することが可能となる。アルミニウム合金や銅、ニッケル又その合金材は酸素と親和し易く、大気中にて直ちにその表面に自然酸化膜を形成する。また、この自然酸化膜は、極めて緻密な構造を保ち、化学的にも安定である。そのため、常温においてはこの酸化被膜の存在によって酸素の金属内部への拡散が抑制され、たとえ長期にわたって大気中に暴露されていたとした場合

においてもその自然酸化膜は、数十から数百オングストロームにしか満たない超薄膜である。そのためにいわゆる強制酸化による酸化被膜の膜厚化を必要とするものである。このようにして生成したフッ化層は耐摩耗性、耐食性や耐久性において実用上十分に耐えられるレベルの性能を持つ。

【0013】フッ化層とは広義ではフッ素を含有する層であるが、好ましくはフッ化物より実質的になるものである。ここでフッ化とは実質的な意味であって、金属を100%フッ化物に変える必要はないが酸素は検出レベル未満にフッ素と置換されていることが好ましい。金属は、必ずしも均一にフッ化される必要はなく、フッ化層の厚さが不均一でもよくフッ化物領域とフッ素拡散領域が混在していても良い。強制酸化後にフッ化処理を行うと単に酸化層がフッ素と置換されフッ化物が生成するのみならずバルクの金属へのフッ素の拡散が起こりその結果、厚いフッ化層を形成することができる。この場合フッ化層が金属のフッ化物より実質的になる第1の層とこの下層にフッ素が拡散した第2の層よりなる。

【0014】強制酸化手段としては、いわゆる気相酸化も可能であり、この場合酸素またはその中性もしくは不活性ガスとの混合ガスが好ましく、さらに、亜酸化窒素、過酸化窒素、オゾン、又これらと中性もしくは不活性ガスとの混合ガスも好ましい。この場合これらのガスを高温にて金属と接触させる。その他の強制酸化手段として液相酸化が挙げられる。これは、硝酸、過酸化水素水等の溶液への浸せきで行うこともできる。さらにアルカリなどの電解液を用いて、金属材を陽極酸化しその表面に酸化膜を形成することもできる。この場合陽極で発生した酸素が強制酸化手段となる。またアルミニウム合金の場合は、いわゆるアルマイト処理（陽極酸化処理）によってアルミニウム合金表面上に、数〜数十ミクロンにおよぶ酸化被膜を形成させ得る事が広く知られ、実用化されているのでこの方法も採用することができる。上述のように強制酸化処理の手法は、形成させる酸化膜厚、金属種といった条件に応じて組み合わせることが出来る。

【0015】同様にフッ化処理は、フッ素、三フッ化塩素、三フッ化窒素などの100%ガス、またはこれらのガスを窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスにて希釈したガス、あるいはフッ素などのプラズマガスを用いて、金属表面上の最表層に形成した酸化皮膜を反応させ、フッ素の拡散層やフッ化物の皮膜を得る製造方法である。具体的には、次のように行なえばよい。すなわち上記の如き金属を常圧気相流通式の反応炉に装着し、酸化性のガスの流通下、反応炉を所定の温度に加熱、所定時間保持したのちに、さらに所定の温度にてフッ化ガスを充填し所定時間反応させ表面のフッ化処理を行えばよい。この場合、反応炉への装入前に金属の脱脂、脱水処理を通例により実施して、その後形成される強制酸化膜

の純度を高めかつ欠陥がないものとする。但し、金属表面に残存する数十オングストローム以下の薄い自然酸化膜はバルクとともに強制酸化されるので、強制酸化前に除去する必要はない。

【0016】さらに反応炉の温度は、ニッケル及び銅の強制酸化においては通常200℃から600℃まで特に300℃から500℃が好ましい。反応時間は通常1時間から48時間、特に3時間から24時間が好ましい。アルミニウムは陽極酸化によることが好ましい。同様にフッ化処理温度は常圧下では通常100℃から700℃まで特に150℃から500℃が好ましい。又反応時間は通常1時間から48時間、特に3時間から24時間が好ましい。これらの好ましい下限温度及び時間未満では、強制酸化層の酸素が十分にフッ素で置換されず、またフッ素の最表面からの拡散も十分でなく、一方上限温度及び時間を超えるとフッ素の反応が急激であり形成される皮膜にクラックが生じる。

【0017】

【実施例】次に、本発明を、電解ニッケルめっき皮膜、無電解ニッケル合金めっき皮膜をフッ化処理した実施例により詳しく説明する。ただし、本発明は下記の実施例に何ら制限を受けるものではない。

【0018】下地処理例

製造例1（電解ニッケルめっき皮膜）

いわゆるワット浴による光沢ニッケルめっき薬剤として市販の、主成分としてNiSO<sub>4</sub>（硫酸ニッケル）、NiCl<sub>2</sub>（塩化ニッケル）、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>（ホウ酸）、光沢剤から構成されるめっき薬剤を使用してめっきを行った。予めステンレス鋼（SUS316L）を酸洗による下地前処理を施工した後に、1A/dm<sup>2</sup>の電流密度にて所定時間通電して皮膜を形成させた。

【0019】製造例2（無電解ニッケルめっき皮膜）

いわゆる化学ニッケルめっきといわれ、次亜リン酸塩還元による酸性化学ニッケルめっきの市販の薬剤が実用化されている。本製造例ではジメチルアミンボランを還元剤とする化学ニッケルめっき市販の薬剤と、耐食性を重視した酸性化学ニッケルめっきすなわちニッケル-リンめっき（Ni-P合金めっき）の市販の薬剤を用いた。これらの薬剤は、主成分として金属分であるNiSO<sub>4</sub>（硫酸ニッケル）25g/L、還元剤として、NaHPO<sub>3</sub>（次亜リン酸）20g/L、錯化剤、安定剤、光沢剤から構成される。製造例1と同様に、ステンレス板に下地前処理を施工した後に、90℃に昇温しためっき液槽に浸せきし所定時間反応させ、皮膜を形成させた。

【0020】製造例3（無電解ニッケル合金めっき皮膜）

耐摩耗性と熱処理後の耐食性を重視したニッケル-リン-タングステン（Ni-P-W）浴によるアルカリ性化学めっき用市販の薬剤を使用した。この薬剤は主成分として金属分であるNiSO<sub>4</sub>（硫酸ニッケル）15g/

L、Na、WO<sub>3</sub>(タングステン酸ソーダ)、更に還元剤としてNaHPO<sub>3</sub>(次亜リン酸)20g/L、錯化剤、安定剤、光沢剤から構成される。上記諸例のようにステンレス板に所定の下地前処理を施工した後に、85℃に昇温しためっき液槽に浸せきし所定時間反応させ、皮膜を形成させた。

#### 【0021】製造例4

アルミニウム合金材の例として、いわゆるA5083に表面鏡面研磨を実施し、その後大気中に30日放置し、その表面に自然酸化膜を十分に形成させ、試験片とした。

#### 【0022】製造例5

銅合金材の例として、いわゆるC1100P銅材に表面鏡面研磨を実施し、その後大気中に30日放置し、その表面に自然酸化膜を十分に形成させ、試験片とした。

#### 【0023】実施例1

常圧気相流通式反応炉に、製造例1にて示した手法にて調整した試験片を炉内部に装着し、減圧下200℃にて1時間焼成前処理して表面の吸着水分などを放出した後、酸素ガス(99.999%)を導入しながら、500℃まで昇温する。その温度にて12時間保持し金属表面を強制酸化した。その後、窒素ガスにて酸素ガスを置換しながら降温する。400℃になったところで、20%F<sub>2</sub>ガス(窒素希釈)を導入、置換する。完全置換後そのまま24時間保持し、表面のフッ化を実施した。所定時間後フッ素ガスを窒素ガスにて置換し、そのまま1時間保持した後に降温した。

#### 【0024】実施例2

常圧気相流通式反応炉に、製造例1にて示した手法にて調整した試験片を炉内部に装着し、減圧下200℃にて1時間焼成前処理した後、酸素ガス(99.999%)を導入しながら500℃まで昇温する。その温度にて12時間保持し、金属表面を強制酸化した。その後、窒素にてガスを置換し、そのままの温度にて、20%F<sub>2</sub>ガス(窒素希釈)を導入、置換する。完全置換後そのまま12時間保持し、表面のフッ化を実施した。所定時間後窒素ガスを導入、置換し、そのまま1時間保持した後に降温した。

#### 【0025】実施例3

常圧気相流通式反応炉に、製造例2にて示した手法にて調整した試験片を炉内部に装着し、減圧下200℃にて1時間焼成前処理した後、酸素ガス(99.999%)を導入しながら、500℃まで昇温する。その温度にて12時間保持し金属表面を強制酸化した。その後、窒素ガスにて酸素ガスを置換しながら降温する。300℃になったところで、20%F<sub>2</sub>ガス(窒素希釈)を導入、置換する。完全置換後そのまま12時間保持し、表面のフッ化を実施した。所定時間後フッ素ガスを窒素ガスにて置換し、そのまま1時間保持した後に降温した。

#### 【0026】実施例4

常圧気相流通式反応炉に、製造例2にて示した手法にて調整した試験片を炉内部に装着し、減圧下200℃にて1時間焼成前処理した後、酸素ガス(99.999%)を導入しながら500℃まで昇温する。その温度にて12時間保持し、金属表面を強制酸化した。その後、窒素にてガスを置換し、そのままの温度にて、20%F<sub>2</sub>ガス(窒素希釈)を導入、置換する。完全置換後そのまま12時間保持し、表面のフッ化を実施した。所定時間後窒素ガスを導入し、置換し、そのまま1時間保持した後に降温した。

#### 【0027】実施例5

常圧気相流通式反応炉に、製造例3にて示した手法にて調整した試験片を炉内部に装着し、減圧下200℃にて1時間焼成前処理した後、酸素ガス(99.999%)を導入しながら、500℃まで昇温する。その温度にて12時間保持し、金属表面を強制酸化した。その後、窒素ガスにて酸素ガスを置換しながら降温する。300℃になったところで、20%F<sub>2</sub>ガス(窒素希釈)を導入、置換する。完全置換後そのまま12時間保持し、表面のフッ化を実施した。所定時間後フッ素ガスを窒素ガスにて置換し、そのまま1時間保持した後に降温した。

#### 【0028】実施例6

常圧気相流通式反応炉に、製造例3にて示した手法にて調整した試験片を炉内部に装着し、減圧下200℃にて1時間焼成前処理した後、酸素ガス(99.999%)を導入しながら、500℃まで昇温する。その温度にて12時間保持し金属表面を強制酸化した。その後、窒素にてガスを置換し、そのままの温度にて、20%F<sub>2</sub>ガス(窒素希釈)を導入、置換する。完全置換後そのまま12時間保持し、表面のフッ化を実施した。所定時間後窒素ガスを導入、置換し、そのまま1時間保持した後に降温した。

#### 【0029】実施例7

いわゆるアルミニウム合金材の例として、A5083に表面鏡面研磨を実施し、その試験片を常圧気相流通式反応炉の内部に装着し、減圧下200℃にて1時間焼成前処理した後、酸素ガス(99.999%)を導入しながら500℃まで昇温する。その温度にて8時間保持し、金属表面を強制酸化した。その後、窒素にてガスを置換し、降温し、試験片とした。

#### 【0030】実施例8

銅合金材の気相酸化例として、いわゆるC1100P銅材に表面鏡面研磨を実施しその試験片を常圧気相流通式反応炉の内部に装着し、減圧下200℃にて1時間焼成前処理した後、酸素ガス(99.999%)を導入しながら500℃まで昇温する。その温度にて8時間保持し、金属表面を強制酸化した。その後、窒素にてガスを置換し、降温し、試験片とした。

#### 【0031】実施例9

製造例2にて示した手法にて調整した試験片を、50℃

に昇温した5%硝酸水溶液に10分間浸せし、さらに純水にて十分に洗浄した試験片をそのまま、純水中に8時間にわたって放置し表面を酸化した。この試験片を常圧気相流通式反応炉に装着し、窒素ガスを導入、置換後に、減圧下200℃にて1時間焼成前処理した後、そのまま降温した。

#### 【0032】比較例1

常圧気相流通式反応炉に、製造例3にて示した手法にて調整した試験片を炉内部に装着し、減圧下200℃にて1時間焼成前処理した後、温度を昇温し炉内温度が400℃になったところで、20%F<sub>2</sub>ガス(窒素希釈)を導入する。そのまま6時間保持し、金属材のフッ化を実施した。いわゆる広く知られたニッケル材の不働態化処理方法である。その後所定温度にて窒素ガスを導入、置換し、そのまま1時間保持した後に降温した。

#### 【0033】膜厚の測定結果

図1に実施例4の試験片をXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)にて解析した結果を示す。表面に検出した元素は、Ni、F、O、Cの4元素であった。Niのピークは酸化物よりも高エネルギー側に大きくシフトしており電子供与対であるFとの結合がうかがえる。また、C、Oは数分のアルゴンイオンスパッタリングによって除去され、不検出となった。このことから、C、Oの両元素は、表面に吸着していた水分、汚れに起因したものとされる。また、100分間ものアルゴンイオンスパッタリングによるエッチングが行われた場合においても、検出パターンに変化はなかった。フッ化層の膜厚は上記アルゴンスパッタリングによりフッ素原子が検出される深さを以て膜厚とした。但し、事前に膜厚が既知のSi上のSiO<sub>2</sub>薄膜の酸素検出深さにつき同様に測定を行い、スパッターレートを測定し、スパッターレートは115オングストローム/分である(以下「SiO<sub>2</sub>補正」と表記する)。この結果フッ化層の膜厚は1.2μm以上に及んでいることが判明した。

【0034】製造例1、2、3、及び、実施例2、4、6にて作製した試験片を薄膜法によるX線回折分析を実施した結果を各々図2、3、4、5、6、7に示す。図2においては金属Niのピークのみが検出され、図3、

4からはNi-PやNi-P-Wのブロードなピークが得られ非晶質状態であることが確認された、併せて窒素ガス雰囲気下、400℃3時間熱処理を加えた場合のX線回折から、結晶化されNi、Ni<sub>3</sub>Pが形成されることが確認される。これらを各々フッ化処理した場合の実施例2、4、6について、X線回折の実施結果を図5、6、7に示している。図5よりニッケル金属表面上にニッケルフッ化物(NiF<sub>2</sub>)の形成が確認された。

【0035】図6からはNi又はNi<sub>3</sub>Pの回折ピークが極僅かに認められ、ほとんど主なピークとしてNiF<sub>2</sub>のピークが強度的に大きく検出された。薄膜法による測定は、X線の入射角 $\theta = 1^\circ$ にて実施され、この際の分析深度は理論上、表面から2.1μmにあたるので、無電解ニッケルめっき表面にμmオーダーのフッ化物が厚膜化している。

【0036】図7からも同様にNi又はNi<sub>3</sub>Pの回折ピークが極僅かに認められ、ほとんど主なピークとしてNiF<sub>2</sub>のピークが強度的に大きく検出された。この結果は実施例6によるものとほぼ同様で形成された表面状態に大きな差異はなかった。

【0037】図8に実施例3の試験片をAES(Auger Electron Spectroscopy)にて解析した結果を示す。表面に検出した元素は、Ni、F、O、Cの4元素であった。最表層における元素組成を表1に示す。表面に吸着していた水分、汚れに起因したものとされるC、Oは数分のアルゴンイオンスパッタリングによって除去され、不検出となった。NiとFの原子比率は約1:2で有り、前述のX線回折分析の解析結果と併せ、最表層へのフッ化ニッケル(NiF<sub>2</sub>)の形成が認められた。フッ素が検出されなくなるまでアルゴンイオンスパッタリングを更に実施したところ、約90分後からフッ素の検出強度が減少しはじめ、約150分後にほぼ不検出となったことから、アルゴンイオンスパッタリングのエッチングレート115オングストローム/分(SiO<sub>2</sub>補正)であることから、フッ素の拡散層を含めフッ化層の膜厚は、1.7μmとなりμmオーダーに厚膜化していることが確認された。

#### 【0038】

#### 【表1】

実施例3のAESによる表面組成

検出元素	表面組成(wt%)
P	不検
C	3.3
O	12.1
F	48.9
Ni	35.7

【0039】図9に実施例4の試験片をAESにて解析した結果を示す。表面に検出した元素は、前述実施例3と同様にNi、F、O、Cの4元素であった。最表層における元素組成を表2に示す。表面に吸着していた水分、汚れに起因したものとされるC、Oは数分間のアルゴンイオンスパッタリングによって除去され、不検出となった。NiとFの原子比率は約1:2で有り、前述のX線回折分析の解析結果と合わせ、最表層へのフッ化ニ

実施例4のAESによる表面組成

検出元素	表面組成(wt%)
P	不検
C	17.4
O	4.3
F	55.1
Ni	23.3

ッケル(NiF<sub>2</sub>)の形成が認められた。アルゴンイオンスパッタリングを更に実施し、280分間行っても表面状況に大きな変化はなく、アルゴンイオンスパッタリングのエッチングレートから膜厚(SiO<sub>2</sub>換算)は3.2μm以上となり厚膜化していることが確認された。

【0040】

【表2】

【0041】図10に比較例1の試験片をAESにて解析した結果を示す。表面に検出した元素はNi、F、O、Cの4元素であった。最表層における元素組成を表3に示す。表面に吸着していた水分、汚れに起因したものとされるC、Oは約1分のアルゴンイオンスパッタリングによって除去され、不検出となった。NiとFの原子比率は約1:2で有るが、フッ素はスパッタリング開始時から数分でその検出強度が減少しはじめ約20分

比較例1のAESによる表面組成

検出元素	表面組成(wt%)
P	不検
C	3.6
O	14.9
F	57.7
Ni	23.7

でフッ素の検出はなくなった。アルゴンイオンスパッタリングのエッチングレートは115オングストローム/分(SiO<sub>2</sub>補正)であることから、フッ素の拡散層を含め膜厚は2300オングストロームとなり、形成された皮膜がサブμmオーダーのフッ化皮膜であることが確認された。

【0042】

【表3】

【0043】効果例1

表4に各種材料の耐食性試験を実施した結果を示す。耐食性評価試験は、35%塩化水素水溶液へ室温下(25℃)24時間浸せきした際の各種材料の重量減少量にて表した。比較材料として製造例2、および3にて形成した表面処理試験片、さらに実施例3、4、5、6の試験片を用いた。24時間後に取り出した際の重量減少量を測定し比較した結果、最も重量減少量の少なかったもの

は、実施例3であった。外観の変化としては実施例3、5は試験片のエッジ等に孔食が発生しており、この点を除けばいずれの実施例の場合も製造例2、3の無電解ニッケルめっき施工試験片に比べ、重量減少量が少なかった。このことから表面にフッ化物を形成した試験片は極めて耐食性に優れることを示した。

【0044】

【表4】



## 耐塩酸性試験結果

No.	サンプル名	腐食減量(mg/dm <sup>2</sup> )
01	製造例 2	1 5. 1
02	製造例 3	2 6. 3
03	実施例 3	1. 2
04	実施例 4	1 4. 1
05	実施例 5	2. 1
06	実施例 6	1 4. 3

試験条件－3.5%塩酸、25℃、12時間浸せき

## 【0045】効果例2

図11(表5)に実施例3の試験片に耐食性試験を実施した結果を示す。耐食性評価試験としては、20%硝酸、50%フッ化水素酸、20%硫酸、20%りん酸、28%アンモニア水、28%苛性ソーダ、50%ギ酸、20%酢酸、しょう酸、有機溶剤(アセトン)、エタノール、EDTA、テトラミン、塩酸ヒドロキシルアミンなどの溶液又は薬剤を準備し各々の溶液へ室温下(30℃)24時間浸せきした際の各種材料の重量減少量を表した。いずれの試験液においても実施例3の試験片が、未フッ化処理である製造例2の無電解ニッケルめっき試

験片に比べ、腐食減量、外観観察の面において優れた耐食性を示した。

## 【0046】効果例3

表6に製造例2及び実施例3、4の試験片におけるスクラッチ試験機における耐摩耗性試験実施の結果を示す。静摩擦係数は、製造例2及び実施例3、4のいずれにおいても大きな差異はなかったが、動摩擦係数において、フッ化処理を施した実施例3及び4は製造例2に対して約半分の値を示し、優れた滑り特性を示している。

## 【0047】

## 【表6】

## 耐摩耗性測定結果&lt;スクラッチ試験&gt;

No.	サンプル名	静摩擦係数	動摩擦係数	耐摩耗性(注)
01	製造例 2	0. 1 4 3	0. 3 5 4	1回
03	製造例 3	0. 1 2 3	0. 1 5 8	30回
04	実施例 4	0. 1 2 0	0. 1 7 8	208回

(注) 耐摩耗性－スクラッチ試験器を用いて、一定荷重(300g)に

て試験片上でピンを連続摺動し、皮膜が破損するまでの回数を表示した。

【0048】また、一定荷重下での耐摩耗試験の結果、皮膜破損までの摺動回数は製造例2が僅か1回であるのに対して、実施例3が30回、実施例4においては208回もの摺動摩擦特性、皮膜耐久性を示した。特に厚膜化したμmオーダーのフッ化化合物膜を形成した実施例4においては、耐摩耗性、耐久性において無電解ニッケルメッキ以上の値を示したことから、実用上十分に耐えられるレベルの性能を持つことが判明した。

## 【0049】参考例1

図12にアルミニウム合金材上に形成する自然酸化膜と強制酸化による気相酸化膜の違いをAESにて解析した結果を示す。製造例4の試験片の表面上に形成した自然酸化膜は、Oの検出強度が半減するまでの時間が約5分強であることから、エッチングレートは115オングストローム/分(SiO<sub>2</sub>換算)であることから約550

オングストロームであった。これに対し実施例7の気相にて強制酸化させた試験片の酸化被膜は同様に約2500オングストロームに及んでいることがわかる。

## 【0050】参考例2

図13に銅材上に形成する自然酸化膜と強制酸化による気相酸化膜の違いをAESにて解析した結果を示す。製造例5の試験片の表面上に形成した自然酸化膜は、Oの検出強度が半減するまでの時間が約20秒であることから、同様にエッチングレートを115オングストローム/分(SiO<sub>2</sub>換算)とした場合約40オングストロームであった。これに対し実施例8の気相にて強制酸化させた試験片の酸化被膜は80分のアルゴンイオンスパッタリングによって除去されることがなく、その膜厚は約1ミクロン以上に達していることがわかる。

## 【0051】参考例3

図 1 4 に製造例 2 の試験片に形成する液相酸化膜と気相酸化膜の違いを AES にて解析した結果を示す。実施例 9 の試験片の表面上に形成した液相酸化による酸化膜は、O の検出強度が半減するまでの時間が約 1 0 0 秒であることから、同様にエッチングレートを 1 1 5 オングストローム/分 (  $\text{SiO}_2$  換算) とした場合約 2 0 0 オングストロームであった。これに対し実施例 3 の酸素ガスにて強制酸化させた段階で反応炉より取り出した試験片の酸化被膜の膜厚は約 5 5 分のアルゴンイオンスパッタリングによって表面から O が除去されることから、その酸化膜の膜厚は約 0. 6 ミクロンに達していることがわかる。

【 0 0 5 2 】

【発明の効果】本発明により達成された厚膜フッ化層は、耐酸、耐アルカリ性にも優れているので半導体関連機器を中心にその装置部材として極めて有効である。従って、本発明により表面フッ化層を形成した金属材料もしくは金属皮膜は、半導体装置の製造装置や、真空関連機器の装置部材として極めて有効である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 4 の XPS スペクトル測定結果を示すチャートである。

【図 2】 製造例 1 の XDF 薄膜法による解析結果を示すチャートである。

【図 3】 製造例 2 の XDF 薄膜法による解析結果を示すチャートである。

【図 4】 製造例 3 の XDF 薄膜法による解析結果を示すチャートである。

【図 5】 実施例 2 の XDF 薄膜法による解析結果を示すチャートである。

【図 6】 実施例 4 の XDF 薄膜法による解析結果を示すチャートである。

【図 7】 実施例 6 の XDF 薄膜法による解析結果を示すチャートである。

【図 8】 実施例 3 の AES による表面組成の測定結果を示すチャートである。

【図 9】 実施例 4 の AES によるフッ化膜測定結果を示すチャートである。

【図 1 0】 比較例 1 の試験片を AES にて解析したチャートである。

【図 1 1】 製造例 2, 製造例 3 の試験片に耐食性試験を実施した結果を示す図表 (表 5) である。

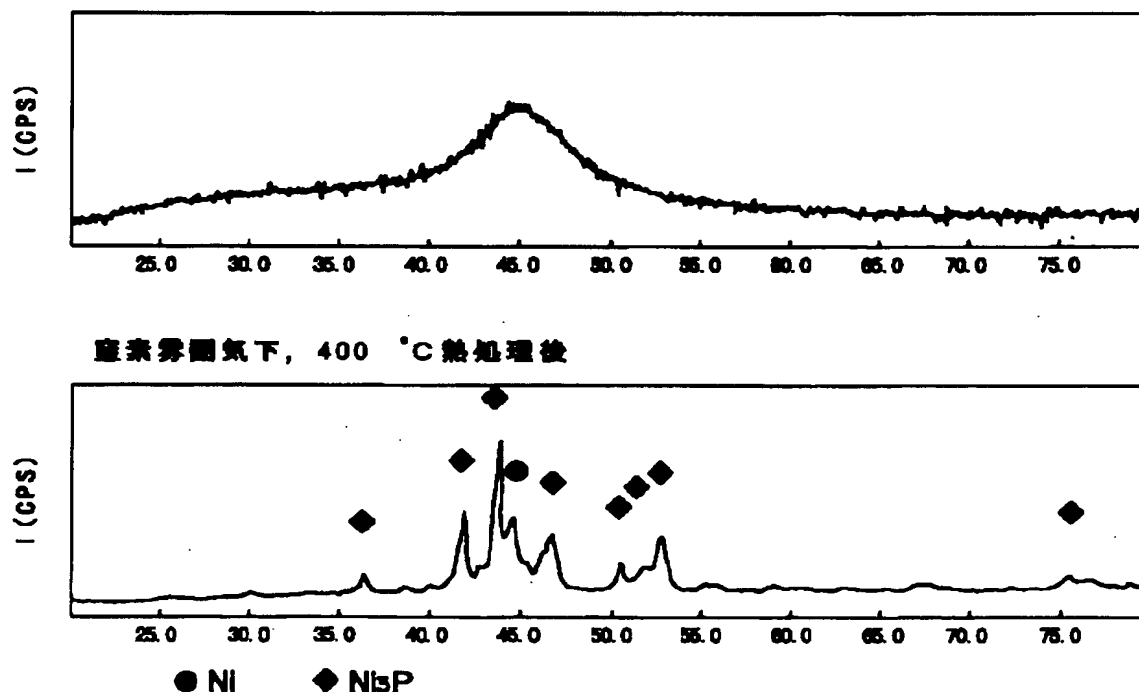
【図 1 2】 Al 合金材の自然酸化膜と気相酸化による酸化膜 AES による測定結果を示すグラフである。

【図 1 3】 Cu 金属の自然酸化膜と気相酸化による酸化膜 AES による測定結果を示すグラフである。

【図 1 4】 Ni P 皮膜の気相酸化と液相酸化による酸化膜 AES による測定結果を示すグラフである。

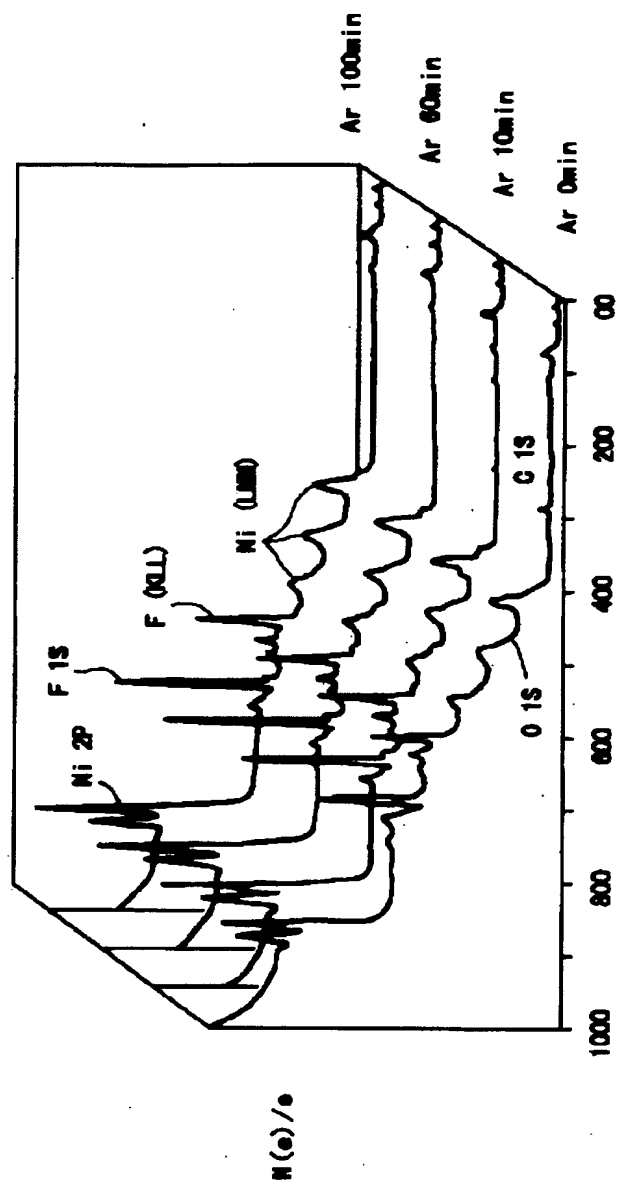
【図 3】

製造例 2 の XDF 薄膜法による解析結果



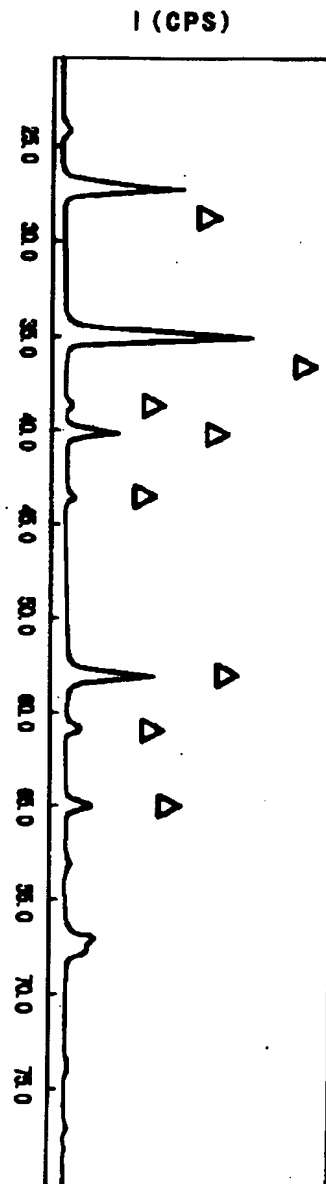
【図1】

実施例4のXPSスペクトル測定結果



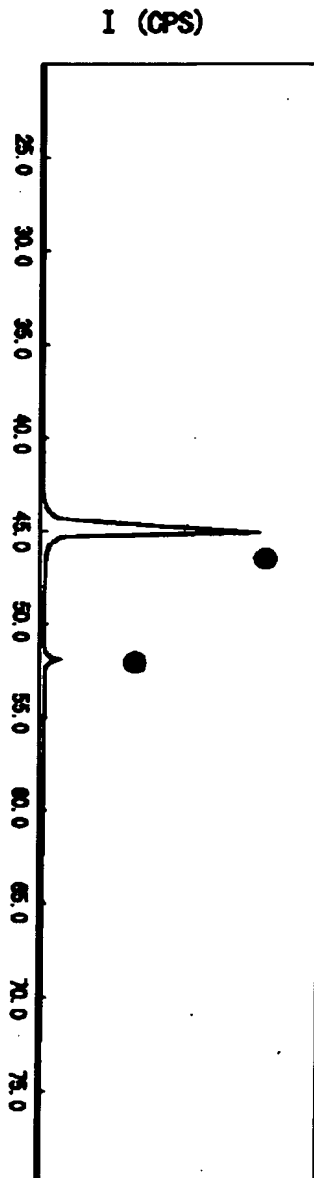
実施例-2のXDF 薄膜法による解析結果

【図5】



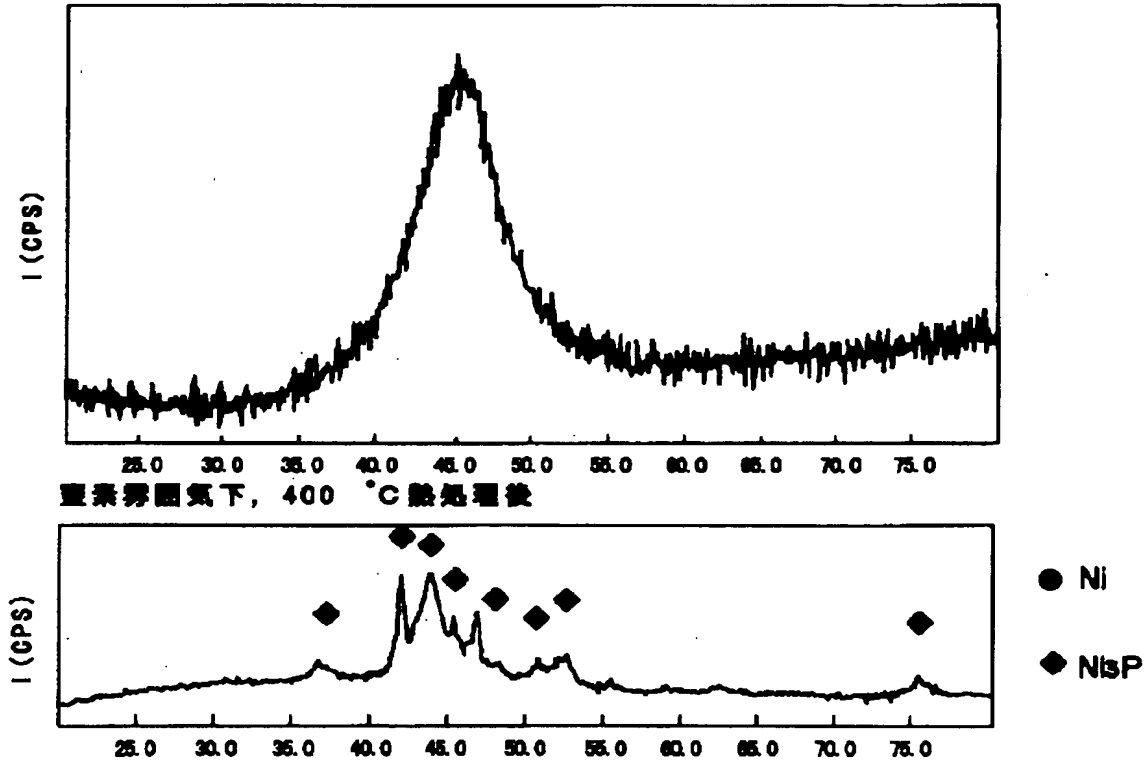
● Ni  
 ◆ Ni<sub>3</sub>P  
 Δ NiF<sub>2</sub>  
 製造例-1のXDF 薄膜法による解析結果

【図2】



【図 4】

## 製造例-3 の XDF 薄膜法による解析結果



【図 8】

【図 11】

## 実施例-3 の AES によるフッ素化膜測定結果

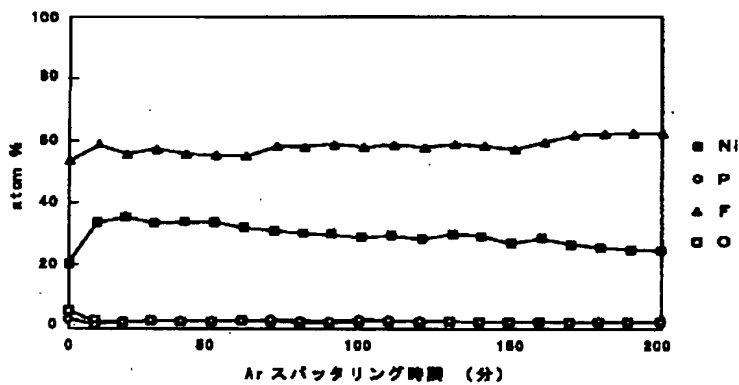


表-5 耐食性試験結果

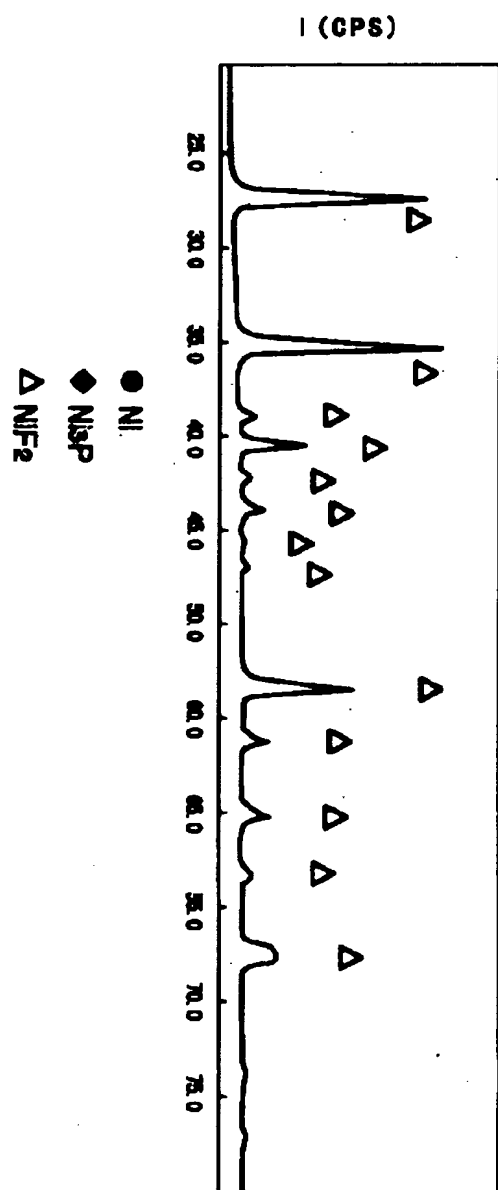
テストNo.	薬品	腐食量 (mg/dm <sup>2</sup> )	
		実施例 2	実施例 3
01	硫酸 (20%)	1785	846
02	フッ化水素酸 (50%)	22.5	1.1
03	塩酸 (20%)	133	106
04	リン酸 (20%)	68.2	4.6
05	アンモニア水 (20%)	222	32.8
06	苛性ソーダ (1N)	4.0	2.4
07	硝酸 (50%)	43.1	1.5
08	酢酸 (20%)	104	1.2
09	シュウ酸	2.4	0.6
10	アセトン	0.0	0.0
11	エタノール	0.0	0.9
12	EDTA	18.9	7.3
13	テトラミン	0.8	1.8
14	塩酸ヒドロキシアミン	770	22.2

テスト条件 各種薬液 25℃ 24時間浸せき後の重量減少から算出

注-1 浸せき 100時間

注-2 浸せき 300時間

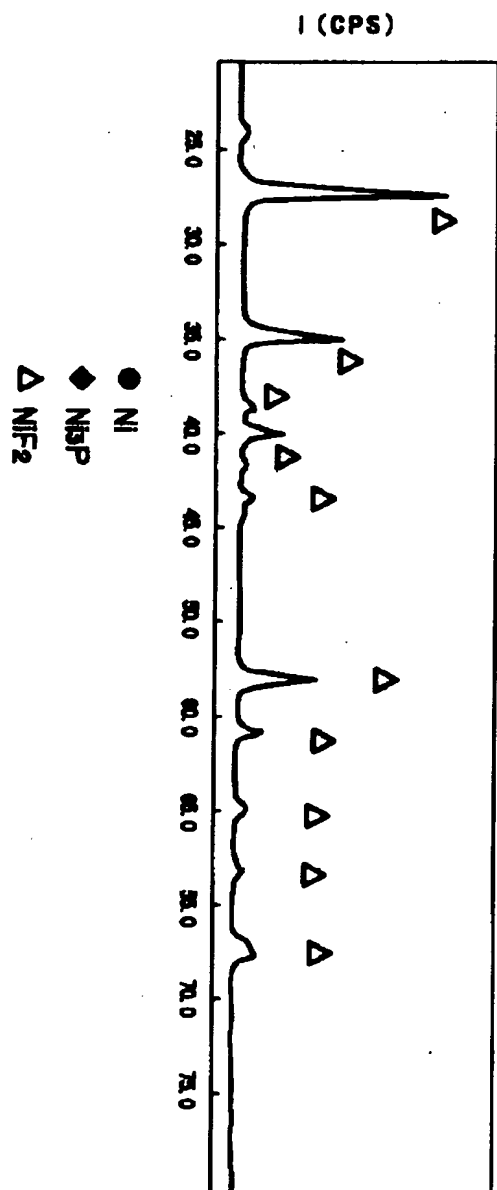
【図 6】



実施例 4 の XDF 測定法による解析結果

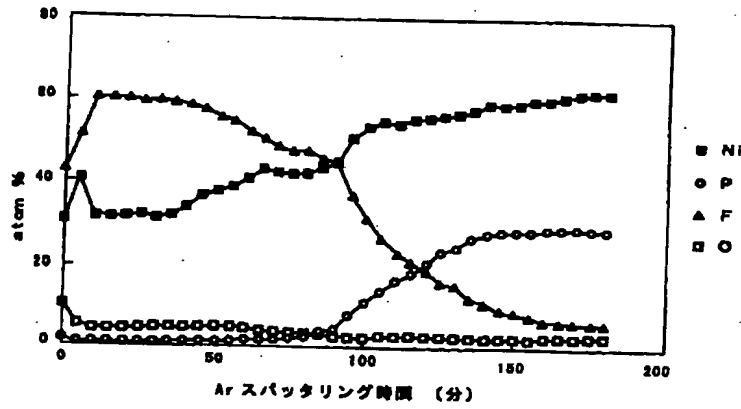
実施例-6のXDF測定法による解析結果

【図7】



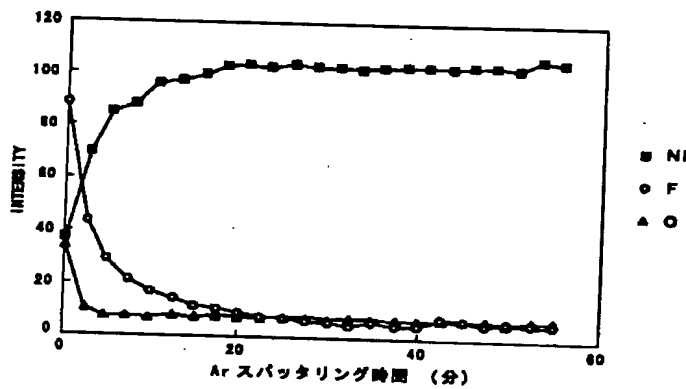
【図9】

実例-4のAESによるフッ素化膜測定結果

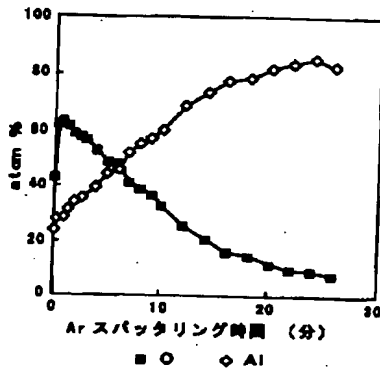


【図10】

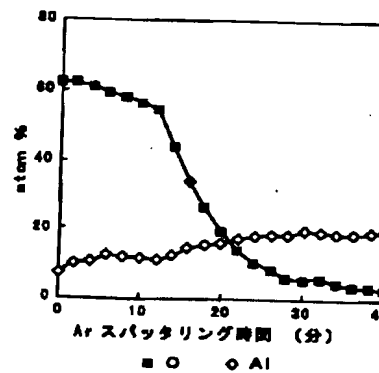
比較例-1のAESによる表面組成



【図12】



Al合金材の自然酸化膜測定結果

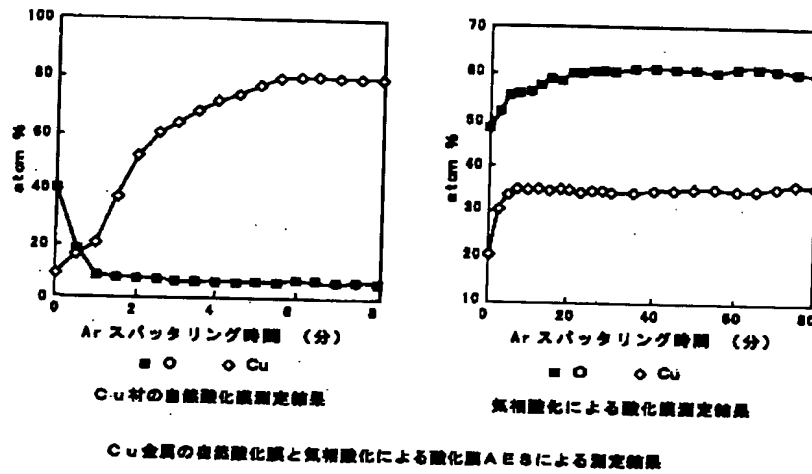


気相酸化による酸化膜測定結果

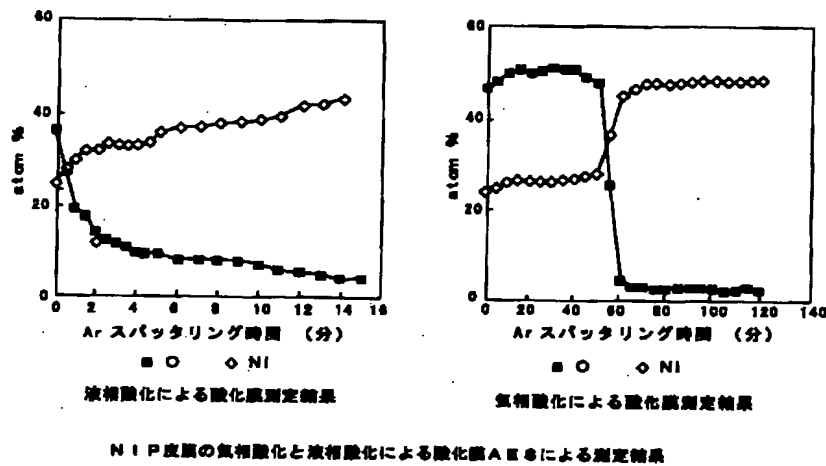
Al合金材の自然酸化膜と気相酸化による酸化膜AESによる測定結果



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C 23 C 8/42

識別記号

F I

C 23 C 8/42

(72) 発明者 平野 智

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和  
電工株式会社川崎工場内

(56) 参考文献 特開 平4-263093 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C23C 8/00 - 8/42